

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-022062

(43)Date of publication of application : 27.01.1992

(51)Int.CI.

H01M 4/02

H01B 5/16

(21)Application number : 02-126451

(71)Applicant : KURARAY CHEM CORP

(22)Date of filing : 15.05.1990

(72)Inventor : TANAKA EIJI
TSUSHIMA TETSUYA

(54) POLARIZABLE ELECTRODE PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a flexible plate-shaped electrode material of low electric resistance, high capacity, high density and high strength by mixing activated carbon of specific particle diameter with powders of a plastic in a specific mixing ratio, and molding the mixture into a plate at temperatures near the melting point of the plastic.

CONSTITUTION: A conductive material and/or a reinforcing material is added when needed to 100 parts by weight of activated carbon powder of particle diameter 0.1 to 200 μ m and 10 to 50 parts by weight of plastic powder of particle diameter 0.1 to 50 μ m and is mixed therewith and the mixture is molded into a plate to form an electric double layer capacitor and a polarizable electrode plate for secondary batteries. The larger the particle diameter of the activated carbon powder, the smaller the contact area of particles and electric resistance is enhanced and the amount of the activated carbon with which the electrode plate is filled is reduced. This mixing ratio of the plastic powder to the activated carbon powder is selected for providing proper strength and flexibility to both the electric capacitor and the mold plate. A flexible plate-shaped electrode material of low electric resistance, large capacity, and high strength is thus obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-22062

⑬ Int. Cl. 5

H 01 M 4/02
H 01 B 5/16

識別記号

序内整理番号

Z

8939-4K
7244-5G

⑭ 公開 平成4年(1992)1月27日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 分極性電極板

⑯ 特 願 平2-126451

⑰ 出 願 平2(1990)5月15日

⑱ 発明者 田中 栄治 岡山県岡山市西大寺上1-3-2-5

⑲ 発明者 津島 哲也 岡山県岡山市目黒町38-7

⑳ 出願人 クラレケミカル株式会 岡山県備前市鶴海4342

社

㉑ 代理人 弁理士 小田中 勇雄

明細書

1. 発明の名称

分極性電極板

2. 特許請求の範囲

(1) 粒子径0.1～200 μm の活性炭粉末100重量部と、粒子径0.1～50 μm のプラスチック粉末を10～50重量部に、要すれば導電性物質及び/または補強材を加えて混合し、板状に成型せしめてなる電気二重層キャパシター及び二次電池用分極性電極板。

(2) プラスチック粉末がポリエチレン、ポリブロビレン、ポリアセチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ピッチ、ポリエチレン・テレフタレート (P E T)、ポリブチレン・テレフタレート (P B T) 及びエポキシ樹脂の群より選ばれた、1種または2種以上の混合物である特許請求の範囲、第1項記載の電気二重層キャパシター及び二次電池用分極性電極板。

(3) 補強材がガラス繊維、または金属繊維、或いは有機繊維である特許請求の範囲、第1項記載

の電気二重層キャパシター及び二次電池用分極性電極板。

(4) 粒子径0.1～200 μm の活性炭粉末100重量部と、粒子径0.1～50 μm のプラスチック粉末を10～50重量部に、要すれば導電性物質及び/または補強材を加え、混合して板状に成型し、その表または裏を紙、ステンレス箔、アルミ箔、不織布、導電性フィルムの群より選ばれた1つの材料でラミネートせしめてなる電気二重層キャパシター及び二次電池用分極性電極板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気二重層キャパシターまたは、二次電池に用いる活性炭電極材に関するもので、更に詳しくは活性炭を主成分として、板状に成形した分極性電極材である。

(従来の技術)

電気二重層キャパシター及び二次電池に使用する分極性電極として粉末活性炭をペースト状で使用した場合は、活性炭粒子相互間の接触効率が悪

く電気抵抗が大きくなる。また充填比重が小さいため単位容積当たりの電気容量が小さくなる欠点があった。また活性炭繊維にアルミを溶射して電極材に使用すると、アルミ溶射により活性炭表面の細孔が閉塞されるため性能低下が大きかった。

このような点を改善するため、板状に成形した電極材が使用されている。活性炭を板状に成形する方法は例えば、原料となる炭素粉末を板状に成形した後賦活したり、或いは活性炭粉末をタール、ピッチ等をバインダーとして成形した後、焼成する方法がある。或いはラテックスを加えて成形する方法もあるが、いずれも吸着能力低下が大きく、強度が小さくなり高性能のものが得られていない。更に、ひび割れを起こし易い欠点も指摘されている。例えば、炭素粉末にバインダーとしてタール、ピッチなどを加えて、板状に成形後、焼成法でつくる場合は、炭素粉末100部に対し、バインダー20~40部を用いて混練した後板状に成形し、約

800°Cで炭化し、900°C以上で酸化性ガス中で賦活する事により得られる。しかし、この場合成形

物が非常に硬くなり、衝撃強度が小さくなる欠点があった。また賦活の際、成形物の平面に歪みが生じるため、薄いコイン状電池に組み込む時割れることがしばしばあった。

焼成法以外では、活性炭の性能低下が比較的少ないバインダー、例えばラテックスを加えて成形する方法がある。しかし、この方法ではバインダーを40部以上用いないと十分な強度が得られず、このためバインダーによる性能低下が大きいことなど問題が多くあった。

その他、繊維状活性炭とパルプを混抄して板状活性炭を作ることが出来る。しかし、単位体積あたりの活性炭含有量及び密度が小さく、従って、強度が低くまた高価となる欠点があった。

更に、繊維状バインダーを用いることにより、活性炭粉末を抄紙して紙状にすることが可能である。しかし、この場合も活性炭の含有量が低く、コストが高い等の欠点があった。

(発明が解決しようとしている問題点)

粉末活性炭ペースト、活性炭粉末の板状焼成物

またはラテックスをバインダーとした成形物等が従来電気二重層キャパシター及び二次電池用分極性電極板に使用されていた。しかし、これらはいずれも電気抵抗が高く、電気容量が小さく、或いは焼成のとき歪みが生ずる等の欠点があった。本発明はこれらの欠点を改善して、電気抵抗が低く、高容量、高密度、高強度かつ可撓性を有する板状電極材を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は板状の活性炭シートで、電気抵抗が低く且つ電気容量が大きい電極材を得る方法について研究した結果、特定の粒子径の活性炭及びプラスチックの粉末を特定の比率で混合して、プラスチックの融点付近の温度で板状に成形することにより、目的とした性能を有する電極材が得られることを見出して本発明に到達した。

すなわち、粒子径0.1~200μmの活性炭粉末100重量部と、粒子径0.1~50μmのプラスチック粉末を10~50重量部に、要すれば導電性物質及び/または補強剤を加えて混合し、板状に成形せ

しめてなる電気二重層キャパシター及び二次電池用分極性電極板である。また、要すればさらに導電性物質及び/または補強材を混合して性能を向上させることもできる。更に、その表面を金属箔等で被覆して使用することもできる。

以下本発明について詳しく述べる。電気二重層キャパシターは、絶縁性のセパレーターを介して、一対の分極性電極を対向させた構成で、分極性電極およびセパレーターに電解液を含浸させたものである。かかる分極性電極の材料としては、一般に粉末活性炭または活性炭繊維が用いられている。電解液は、硫酸水溶液などの水系電解液または、テトラエチル・アンモニウム・パークロレートのプロピレン・カーボネート溶液等の非水系電解液が用いられている。二次電池に分極性電極を使用する場合は、上記の電気二重層キャパシターの一方の分極性電極をリチウム電極に置き換えた構成となる。その他、分極性電極に粉末活性炭を用い、電解液として有機電解液を用いた二次電池も開発されている。

これらの電気二重層キャパシター、及び二次電池に用いられる分極性電極は、いずれも電極表面と電解液との界面に形成される電気二重層を利用してい。従って、分極性電極材として大きな比表面積を有する活性炭を用いることにより、エネルギー密度を高めることが出来、小型化が可能となるなどの特徴を有する。

本発明に使用する活性炭は粒状活性炭、活性炭素繊維または粉末活性炭を用いることができる。ここで活性炭とは、オガ屑、椰子がら等の天然植物、石炭などから得られる芳香族系多環化合物、フェノール樹脂などの合成樹脂を炭化し、常法によって賦活したものである。活性炭素繊維とは、石炭、石油からのピッチ、フェノール系、アクリル系、芳香族ポリアミド系、セルロース系等の繊維を炭化し、常法によって賦活したものである。ここで使用する活性炭及び活性炭素繊維の比表面積は特に限定しないが、1000～2500 m²/g が好ましい。

また活性炭粉末の粒度は0.1～200 μm とする

必要がある。活性炭粉末の粒度が大きくなると、粒子と粒子の接触面積が少なくて電気抵抗が高くなり、また活性炭の充填量も低下する。コンパクトな電気二重層キャパシター、及び二次電池用の電極材をつくるためには粒子径は200 μm 以下とする必要がある。また電気的性質は粒子径は小さい程向上するが、粒子径が0.1 μm 以下になると殆ど変わらず、取扱が困難となるので0.1 μm 以上にする必要がある。

更に、本発明の電極材の原料に使用するプラスチック粉末の粒度は0.1～50 μm とする必要がある。プラスチック粉末はバインダーとして使用され、その粒度が大きくなると、単位重量当たりのバインダーとしての機能が低下するのみならず、電気的性質の点からも好ましくない。粒度は小さ過ぎると取扱が困難となる。粒子径0.1～200 μm の活性炭粉末と混合成形して機械的強度が高く、電気抵抗が低く且つ電気容量が大きい電極材を得るためには、プラスチック粉末の粒子径は0.1～50 μm の範囲とする必要がある。また活性

炭粉末に対するプラスチック粉末の混合比率は、プラスチックが多くなると電気容量が著しく低下する。一方、成形板に適度な強度及び可撓性を付与する必要もあり、その他プラスチック粉末の粒度について述べたと同様な理由で、活性炭粉末100 重量部に対してプラスチック粉末を10～50重量部とする必要がある。比率はこの範囲内で、活性炭の粒度や比重によっても変化するが、必要最小限に設定することが望ましい。

本発明でプラスチック粉末はバインダーとして使用される。ここでプラスチックの種類は特に限定しないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ピッチ、ポリエチレン・テレフタレート(PET)、ポリブチレン・テレフタレート(PBT)及びエポキシ樹脂の群より選ばれた、1種または2種以上のプラスチックの粉末の混合物が好適である。

本発明に用いる導電性物質は、錫酸インジウムITO (In₂SnO₃)、金属粉、導電性ポリマー、シ

リコンカーバイド、グラファイト、膨張グラファイト、ニクロム線等が使用可能である。

導電性物質の粒子径0.1 μm～数百 μm 位まで広範囲の粒子が使用可能であるが、特に2 μm～50 μm の粒子が好ましい。これらの粉末は、工業的製品としても入手可能であるが、例えば、導電性物質を含んだプラスチックの場合は、液体窒素等による凍結粉碎で、容易に粒子径が1 μm～50 μm の粉末を得ることができる。また、導電性物質の添加量は特に限定しないが、試作結果より活性炭粉末100 重量部に対して5～20重量部が好ましい。

更に、機械的強度を高めるために使用する補強材は、繊維状のものがよく、ガラス繊維、金属繊維または有機繊維が使用可能である。特に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ステンレス、ガラスなどからなる繊維が好適である。

補強材の形状としては直径0.1～30 μm で長さ1～10 mm が最適である。また、添加量は特に限定しないが、試作結果より活性炭粉末100 重量部に対

して0.1～5 重量部が好ましい。

本発明によって得られた成形板は更に、可撓性を高めたり電気抵抗を低下させるためその表または裏を紙、ステンレス箔、アルミ箔、不織布、導電性フィルムでラミネートすることができる。電極として用いる場合は導電性フィルム、例えばステンレス箔、アルミニウム箔、有機導電性フィルム等をラミネートすることにより、内部電気抵抗を殆どゼロにすることが出来る。ここで内部電気抵抗とは、例えば成形板の表側にアルミニウム箔をラミネートした場合、成形板の裏側にテスターを当てて2点間の電気抵抗を測定したとき、殆どゼロになるとの意味で、換言すれば、成形板は極めて薄いため電気抵抗が非常に低いことを示している。

本発明の活性炭成形体は、活性炭粉末及びバインダーと、必要に応じて補強材、導電剤などを添加した混合物をベルトプレス、プレス加熱、ロールプレス、などの方法で板状に成型することにより得られる。更に電気抵抗を低下させるため、そ

の表面をアルミ箔等で被覆することもできる。

活性炭とバインダーを混合する場合は、通常の工業的な方法、例えばミキサー、リボンミキサー、スタティックミキサー、ボールミル、サンブルミル、ニーダー等を使用することができる。

次に、これらの混合物は次のような方法で成形できる。すなむち、ドクターブレード法により、ペースト状にした混合物をポンプより吐出しながらシート状にし、乾燥後、そのプラスチックの融点付近の温度で加熱圧縮して成型する。或いは乾式法により、粉末の混合物をシート状に展開し、加熱圧縮しながら板状に成型する。またはロールプレス法により、フィルム状にした混合物をロールプレスで圧延成型する。更に押出成型法により、水及び最低限の滑り剤を加えて、押出成型機でシート状に成型することができる。

活性炭粉末及びバインダーを混合するとき、要すれば導電性物質及び/または補強材を添加して同時に混合するもできる。

板状成形物にアルミ箔、導電性フィルムなどを

接着するには、成形の際同時にラミネートしても良いし、板状成型体をつくった後に圧着してもよい。

〔発明の効果〕

本発明の活性炭電極材により、電気抵抗が低く、容量が大きい電気二重層キャパシター或いは二次電池が得られる。更に、可撓性がありまた平面性も優れているため、コンパクトな薄いコイン状の電気二重層キャパシター或いは二次電池に加工するのに好適である。

〔実施例〕

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これにより本発明は何ら限定されるものではない。

実施例1～3、比較例1

中心粒子径20 μm のポリエチレン20重量部と、粒子径50 μm の椰子がら活性炭100重量部、長さ3 mm のポリプロピレン繊維0.3重量部をミキサーに入れ10分間攪拌した後、これを内寸が50 mm 角の型枠内に流し込み、100°Cで30分間、3kg/ cm^2 の加圧下で、圧着成型し、厚み1 mm の板状電極を作成した（実施例1）。

加圧下で圧着成型し、厚み1 mm （実施例1）及び厚み0.5 mm （実施例2）の板状電極を作成した。

粉末活性炭としてフェノール樹脂系粉末炭（粒子径40 μm ）、プラスチックとして平均粒子径30 μm のポリプロピレン粉末、補強剤としてポリエチレン繊維を用いて表1記載の条件で電極板を作成した（実施例3）。

比較のため、粒子径50 μm の椰子がら活性炭100重量部、長さ3 mm のポリプロピレン繊維0.3重量部、アクリル酸ラテックス40重量部とミキサーに入れ10分間混合した後、これを内寸が50 mm 角の型枠内に流し込み、100°Cで30分間、3kg/ cm^2 の加圧下で、圧着成型し、厚み1 mm の板状電極を作成した（比較例1）。

正極及び負極にこれらの成型板（10 mm φ）を用い、テトラブチル・アンモニウム・パークロレートのプロピレン・カーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシターを作成し、容量を測定した。

以下余白

第 1 表

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 |
|---------------|-------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 粉末活性炭 | 重量部 | 椰子がら 100 部 利エチレン | 椰子がら 100 部 利エチレン | フェノール樹脂 100 部 利エチレン | 椰子がら 100 部 テックス |
| 使用量 プラスチック | 重量部 | 20 部 | 20 部 | 15 部 | 40 部 |
| 使用量 補強材 | 重量部 | 利加繊維 0.3部 | 利加繊維 0.3部 | PET 繊維 0.5部 | 利加繊維 0.3部 |
| 厚み | mm | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.0 |
| 目付け | g/cm ² | 410 | 160 | 390 | 440 |
| 活性炭含有量 | g/cc | 0.80 | 0.81 | 0.82 | 0.76 |
| 比表面積 | m ² /g | 1670 | 1670 | 1740 | 1580 |
| EC%吸着量 | % | 36.0 | 36.0 | 41.0 | 35.0 |
| 表面抵抗 | Ω/cm | 0.31 | 0.33 | 0.27 | 0.54 |
| 破壊強度kg | kg | 2.30 | 1.0 | 2.1 | 1.7 |
| 電池容量 | F/G | 67.1 | 54.2 | 76.5 | 48.7 |

入れ10分間攪拌した後、これを内寸が50mm角の型枠内に流し込み、100 °Cで30分間、3 kg/cm²の加圧下で、圧着成形し、厚み1mm（実施例6）及び、厚み0.5mm（実施例7）の板状電極を作成した。

フェノール樹脂を原料とした粉末活性炭100重量部（0.3 μm）、プラスチックとして平均粒子径150 μmのポリプロピレン粉末、補強材としてポリエチレン繊維を用いて第3表記載の条件で電極板を作成した（比較例3）。

更に、実施例6においてポリエチレン粉末を60重量部とし、その他は同一条件で電極板を作成した（比較例4）。

正極及び負極にこれらの成形板（10mm ウ）を用い、テトラブチル・アンモニウム・バーコロレートのプロピレン・カーボネート溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシターを作成し、容量を測定した。

以下余白

実施例4、5、比較例2

実施例1、3で作成した電極板の片面にそれぞれアルミ箔及びステンレス箔をラミネート加工した。これを10mmウに打ち抜いて非水系電気二重層キャパシター及びリチウム二次電池用電極として使用した（実施例4、5）。

比較のため比較例1にアルミ溶射を行い電極板を作成した（比較例2）。

これらの電極板にテトラブチル・アンモニウム・バーコロレートのプロピレン・カーボネート溶液を電解液として真空含浸して、電池容量を測定した。

電極としてクロス、粉末を使用した場合にくらべて生成体の密度が大きいので極めて高容量のキャパシターが得られた。またバインダーの分解も無く高性能であった。

実施例6、7、比較例3、4

中心粒子径0.2 μmのポリエチレン20重量部、粒子径200 μmの椰子がら活性炭100重量部、長さ3mmのポリプロピレン繊維0.3部をミキサーに

第 2 表

| | | 実施例4 | 実施例5 | 比較例2 |
|------|------|---------------|--------------|---------------|
| 電極材 | | キャバナー 実施例1 | 二次電池 実施例3 | キャバナー 比較例1 |
| 導電材 | | アルミ箔 | ステンレス箔 | アルミ溶射 |
| 厚み | μ | 30μ | 60μ | 100 μ |
| 厚み | mm | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 表面抵抗 | Ω/cm | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 電池容量 | F/G | 77.1 | 87.1 | 53.0 |

注）実施例5、二次電池のマイナス極のみリチウム金属電板を使用した。

第 3 表

| | | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|---------|-------------------|------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|
| 粉末活性炭 | 重量部 | 椰子がら 100 部 シリカゲル | 椰子がら 100 部 シリカゲル | 7±/ル 樹脂 100 部 シリカゲル | 椰子がら 100 部 シリカゲル |
| プラスチック | 重量部 | 20 部 | 20 部 | 15 部 | 60部 |
| 使用量 | 重量部 | シリカ繊維 | シリカ繊維 | PET 繊維 | シリカ繊維 |
| 補強材 | 重量部 | 0.3部 | 0.3部 | 0.5部 | 0.3部 |
| 厚み | mm | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.0 |
| 目付け | g/m ² | 410 | 85 | 390 | 410 |
| 活性炭含有量 | g/cc | 0.62 | 0.56 | 0.69 | 0.47 |
| 比表面積 | m ² /g | 1270 | 1140 | 1360 | 950 |
| バッテリ容量 | % | 28.0 | 25.3 | 31.0 | 14.3 |
| 表面抵抗 | Ω/cm | 20.31 | 18.27 | 8.1 | 27.1 |
| 破壊荷重/kg | kg | 0.13 | 0.06 | 0.02 | 0.55 |
| 電池容量 | F/G | 24.6 | 29.4 | 19.2 | 11.5 |

出願人 クラレケミカル株式会社
代理人 弁理士 小田中 靖雄